

Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 727 655 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.08.1996 Patentblatt 1996/34

(51) Int. Cl.⁶: G01N 15/08

(21) Anmeldenummer: 95810803.7

(22) Anmeldetag: 19.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: 15.02.1995 CH 438/95

(71) Anmelder: Lyssy, Georges H., Dr.
CH-8702 Zollikon (CH)

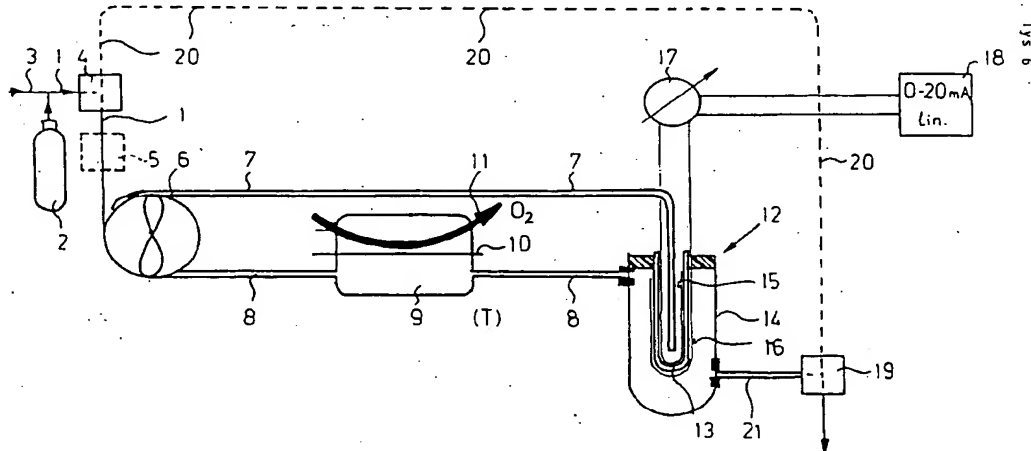
(72) Erfinder: Lyssy, Georges H., Dr.
CH-8702 Zollikon (CH)

(74) Vertreter: Feldmann, Clarence Paul et al
Patentanwaltsbüro FELDMANN AG
Kanalstrasse 17
8152 Glattbrugg (CH)

(54) Messeinrichtung und Verfahren zur Messung der Sauerstoffpermeabilität eines Prüflings

(57) Ausgehend von einer Zuleitung (1) liegt entweder von einer Druckgasflasche (2) oder von einer Ansaugleitung (3) ein inertes Gas an, welches über eine Zirkulationspumpe (6), beispielsweise eine Zweikanalperistaltikpumpe, einerseits über eine Leitung (7) als Referenzluftstrom direkt und andererseits via einer Messkammer (9) über eine Leitung (8) als Messluftstrom einer Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messsonde (12) zugeleitet wird. Der Messluftstrom liegt in der Messkammer (9) auf einer Seite eines Prüflings (10) an, wäh-

rend auf der anderen Seite reiner Sauerstoff oder ein sauerstoffangereichertes Gas anliegt. Der Messluftstrom wird durch den permeierten Sauerstoff kontaminiert. In der Messsonde (12) kann so ein Signal erzeugt werden, das in Relation zur Differenz der Sauerstoffkonzentration im Messluftstrom und Referenzluftstrom steht. Dieses Signal kann gemessen (17) und linearisiert (18) werden.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Messung der Sauerstoffpermeabilität eines Prüflings, nämlich einer Folie oder eines Hohlkörpers. Die Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Messung der Sauerstoffpermeabilität unter Verwendung der erfindungsgemässen Messeinrichtung.

Verfahren und Vorrichtungen zur Messung der Gasdurchlässigkeit von Folien oder Hohlkörpern sind seit rund dreissig Jahren bekannt und auf dem Markt angeboten. Ein typisches Beispiel einer solchen Messeinrichtung und dem entsprechenden Verfahren geht beispielsweise aus der CH-A-551'005 hervor. Ader bereits früher waren Messeinrichtungen zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit bekannt, wie aus entsprechenden Normblättern hervorgeht. Hierzu wird beispielsweise auf die DIN Norm 53380 vom Juni 1969 oder auf die ISO/DIS 2556 hingewiesen. Bei diesen Verfahren wird eine Seite einer zu prüfenden Folie einem Probegas unter atmosphärischem oder geringem Ueberdruck ausgesetzt, währenddem auf der anderen Seite während der Messung Unterdruck herrscht, beziehungsweise zwischen den Messungen erzeugt wird, welcher je nach der Durchlässigkeit der Folie mehr oder weniger schnell aufgefüllt wird, wobei der Druckanstieg in Funktion der Zeit ein Massstab für die Durchlässigkeit der Folie ist. Ferner sind Geräte bekannt zur Messung der Wasserdampfabgabe einer Materie, beziehungsweise zur Messung der Wasserdampfpermeabilität von Prüflingen, die einen apparativ ähnlichen Aufbau haben. Diesbezüglich wird beispielsweise auf die DE-A-38'19'335, EP-A-0'408'488 und die CH-A-684'503 verwiesen.

Aus der US-A-4'660'411 ist des weiteren ein Verfahren und eine Vorrichtung bekannt, bei der in mehreren parallel geschalteten Messkammern auf der einen Seite des Prüflings ein Trägergas zugeführt und während einer Messperiode eingeschlossen wird, während auf der anderen Seite transmittierendes Gas durchgeführt wird. Nach einer Messperiode wird danach das Trägergas in der ursprünglichen Zusammensetzung mit dem mit transmittierendem Gas angereicherten Trägergas einer Messsonde zur vergleichenden Messung zugeführt.

Die bekannten Verfahren und ihre entsprechenden Vorrichtungen sind jedoch nicht spezifisch auf die Messung der Sauerstoffpermeabilität ausgelegt. Mittels den eingangs erwähnten, in den Normblättern beschriebenen Messgeräten konnte eine Sauerstoffpermeabilität zwar nach dem bekannten manometrischen Messprinzip ermittelt werden, doch sind diese Verfahren äusserst zeitraubend, relativ unpräzis und stellen hohe Anforderungen an die Dichtigkeit der Messeinrichtung. Ebenso ist es bekannt, mittels entsprechenden Anordnungen coulometrisch oder auf gaschromatographischem Wege den Sauerstoffgehalt des Permeats zu bestimmen. Auch diese Verfahren sind relativ aufwendig und zeitraubend.

Seit mehreren Jahren sind auch Reingas-Analysatoren auf dem Markt erhältlich, die zur Messung von Sauerstoff im Spuren- bis Prozentbereich in sauberen Trägergasen wie Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid dienen. Solche Geräte werden insbesondere zur Sauerstoffregelung an gasgefeuerten Verbrennungsprozessen eingesetzt. Solche Geräte weisen als Sensor eine Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messzelle auf. Bei der bekannten Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messzelle tritt das Messgas durch ein keramisches Einlassrohr ein. Dann durchströmt es einen ringförmigen Raum zwischen Einlassrohr und dem Innern der Messzelle. Das Messgas tritt durch eine Austrittsöffnung wieder aus. Ein Platinkatalysator am Ende des Keramikrohres sorgt dafür, dass das Messgas Gleichgewicht erreicht, bevor es die innere Elektrode berührt. So kann entweder der Ueberschuss oder der Mangel an Sauerstoff in einem Brennluftgemisch festgestellt werden. Sobald das Messgas die innere Elektrode der beheizten Zelle berührt, wird ein elektrisches Signal erzeugt, das zum Logarithmus der Sauerstoffkonzentration proportional ist. Das Messsignal errechnet sich aus dem Logarithmus des Verhältnisses der Sauerstoffkonzentration im Messgas zu der Sauerstoffkonzentration im Referenzgas. Das Referenzgas ist mit der äusseren Elektrode in Berührung.

Obwohl die beschriebene Messzelle bereits seit mehreren Jahren auf dem Markt erhältlich ist, wurde die Anwendung für die Permeabilitätsmessung bisher nicht erkannt. Dies obwohl die beschriebene Messzelle enorme Vorteile zeigt, nämlich eine Genauigkeit im ppm-Bereich, eine Messung, die durch die Luftfeuchtigkeit nicht beeinflusst wird und eine Messgeschwindigkeit, die annähernd einer Momentanmessung gleichkommt.

Die vorliegende Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, eine Vorrichtung gemäss Oberbegriff des Patentanspruches 1 zu schaffen, welche im Vergleich zu bisher bekannten Permeabilitätsmessvorrichtungen schneller, exakter und preiswerter ist und von störenden Einflüssen kaum verfälscht arbeitet.

Diese Aufgabe löst eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruches 1.

Dank der erfindungsgemässen Vorrichtung lässt sich die Permeabilitätsmessung besonders einfach und preiswert realisieren, wenn der Messluftstrom und der Referenzstrom in offener Zirkulation geführt werden.

Ist der Prüfling beispielsweise eine Folie mit sehr geringer Permeabilität, so kann das Verfahren dahingehend geändert werden, dass der Messluftstrom im geschlossenen Kreislauf geführt wird. In diesem Fall findet eine Agglomeration statt, wobei derselbe Messluftstrom mehrmals am Prüfling vorbei geführt wird, wodurch in Abhängigkeit der Zeit eine Sauerstoffanreicherung stattfindet.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Messeinrichtung gehen aus den abhängigen Patentansprüchen hervor. Der Luftstrom, der je in einen volumenkonstanten Referenzluftstrom und einen Messluftstrom geteilt wird, kann von verschiedenen Druckquellen geliefert werden. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass Luftstrom hier im verallgemeinernden Sinn zu verstehen ist und es sich hierbei ganz generell um eine Strömung von

Gas oder Gasgemischen, insbesondere aber auch um Luft handeln kann. Je nach der Art der Gase beziehungsweise Gasgemische, die bei der Messung zur Anwendung gelangen, kann es daher vorteilhaft sein, wenn die Druckquelle eine Druckgasflasche ist, deren Austrittsluftstrom durch einen Strömungsteiler oder einen Durchflussmengenmesser in zwei volumenkonstante Luft- oder Gasströme unterteilbar ist. Die Druckquelle kann aber auch mindestens eine Zirkulationspumpe sein, die zwei gleiche Luft- oder Gasströme liefert. Hierbei wird insbesondere an eine Zweikanalperistaltikpumpe gedacht. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungsformen des Erfindungsgegenstandes und des erfindungsgemässen Verfahrens gehen aus den abhängigen Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung hervor.

In der anliegenden Zeichnung ist ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des Erfindungsgegenstandes dargestellt und an Hand der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Die einzige Figur zeigt schematisch den Aufbau der erfindungsgemässen Messeinrichtung, an Hand dessen auch das erfindungsgemässe Verfahren beschrieben wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich mit Gas, Gasgemischen oder Luft als ein bevorzugtes Gasgemisch durchführen. Je nachdem kann dieses Gas oder Gasgemisch in Form einer Druckgasflasche 2 oder über eine Ansaugleitung 3 anliegen. Es gelangt via einer Zufuhrleitung 1 zu einem Umschalt- beziehungsweise Schliessventil 4, von welchem aus die Zufuhrleitung 1 zu einer Zirkulationspumpe 6 führt. Liegt das Gas oder Gasgemisch bereits unter Druck aus der Druckgasflasche 2 an, so kann gegebenenfalls die Zirkulationspumpe 6 entfallen, wenn stattdessen ein Strömungsteiler 5 vorgesehen ist, wie dies in der Zeichnung strichliniert dargestellt ist. Der Strömungsteiler 5 oder Durchflussmengenmesser teilt dann den anliegenden Gas- oder Gasgemischstrom in zwei konstante Ströme auf. Der eine Teilluftstrom bildet dann den Referenzluftstrom, welcher durch eine Referenzluftstromleitung 7 direkt zur Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messsonde 12 geführt ist. Der zweite Teilluftstrom wird durch eine Messluftstromleitung 8 zur Messkammer 9 geführt und gelangt von dort zur Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messsonde 12. Die Messkammer 9 ist zweigeteilt, wobei ein Prüfling 10 die Messkammer 9 in zwei Teilmessbereiche unterteilt. Handelt es sich beim Prüfling um eine zu prüfende Folie, so überstreicht der Messluftstrom aus der Leitung 8 die eine Seite der Folie, während auf der anderen Seite der Folie reiner Sauerstoff oder ein sauerstoffangereichertes Gas beziehungsweise Gasgemisch entlang geführt wird. Dies ist symbolisch durch den Pfeil 11 dargestellt, der den Sauerstoffdurchfluss symbolisiert.

Die Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messsonde 12 ist, wie eingangs erwähnt, ein bekanntes, auf dem Markt seit mehreren Jahren bereits erhältliches Element. Allerdings wurde dieses Element für die Permeabilitätsmessung bisher noch nie eingesetzt. Die Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messsonde 12 umfasst ein Keramikrohr 13, welches ähnlich einem Reagenzglas gestaltet ist und endseitig auf einer Seite geschlossen ist. Das Keramikrohr 13 ist innen und aussen mit einer Zirkoniumoxidschicht beschichtet. Ueber dieser ist meist eine luftdurchlässige Schutzschicht angebracht, beispielsweise aufgedampft. Eine solche Schutzschicht kann beispielsweise aus einem nichtoxidierenden Edelmetall gefertigt sein. So ergibt sich eine innere Elektrode 15 und eine äussere Elektrode 16. Das beschichtete Keramikrohr 13 lagert gasdicht distanziert in einem gasdichten Gehäuse 14. Zwischen dem Keramikrohr und dem gasdichten Gehäuse 14 wird über die Messluftstromleitung 8 der Messluftstrom zwischen das Keramikrohr 13 und das Gehäuse 14 eingeleitet und an einem gegenüberliegenden entfernten Ort über eine Anleitung 21 weggeführt. An der Innenseite des Keramikrohrs 13 und damit an der inneren Elektrode 15 wird der Referenzmessstrom über die Leitung 7 zugeführt. Die Messzelle selbst wird mittels einer nicht dargestellten Heizung auf circa 800°C aufgeheizt und auf dieser Temperatur thermostatisch überwacht. Zwischen der inneren und äusseren Elektrode des zirkoniumoxidbeschichteten Keramikrohrs entsteht ein elektrisches Signal, welches proportional dem Logarithmus der Sauerstoffkonzentrationsdifferenz ist. Dieses Signal wird linearisiert mittels der nicht genauer beschriebenen elektronischen Linearisiereinheit 18, welche das am Voltmeter 17 anliegende Signal in ein der Sauerstoffpermeabilität lineares Signal umwandeln kann. Die Messkammer 9 wird ebenfalls thermostatiert, und zwar auf die gewünschte Messtemperatur von beispielsweise 25°C.

Handelt es sich beim Prüfling 10 um einen Hohlkörper, so wird dieser in die Messkammer 9 eingebracht und so angeschlossen, dass beispielsweise der Messluftstrom durch den Hohlkörper und der Sauerstoff aussen am Hohlkörper vorbeiströmt. Selbstverständlich lässt sich diese Anordnung auch umkehren, so dass der Messluftstrom aussen am Hohlkörper und der Sauerstoff beziehungsweise das sauerstoffangereicherte Gasgemisch durch den Hohlkörper geführt wird.

Ist die Sauerstoffdurchlässigkeit des zu prüfenden Prüflings sehr gering, so kann man den Messluftstrom auch mehrmals durch die Messkammer hindurchführen. Entsprechend wird die Ableitung 21 durch ein Umschalt- beziehungsweise Schliessventil 19 geführt. Durch Umschaltung dieses Ventils 19 lässt sich der abgeleitete Strom über eine Rückleitung 20 und über das Umschaltventil 4 wieder in die Zufuhrleitung 1 zurückleiten. Die Zirkulationspumpe 6 fördert somit den Messluftstrom in einem geschlossenen Kreislauf. Dies trifft jedoch niemals auf den Referenzluftstrom zu. Dieser Luftstrom wird immer offen geführt. Entsprechend arbeitet man entweder mit zwei getrennten Zirkulationspumpen oder mit einer Zweikanalzirkulationspumpe, wobei einerseits sichergestellt wird, dass die Rückleitung 20 direkt zur Zirkulationspumpe 6 gelangt, während über eine getrennte Leitung frische Luft in die Referenzluftstromleitung 7 gefördert wird. Als Zirkulationspumpe kommt insbesondere eine Zweikanalperistaltikpumpe in Frage. Andere Pumpen sind jedoch nicht ausgeschlossen. Wesentlich ist nur, dass beide Luftströme synchron und kontinuierlich gefördert werden.

Die Sensibilität der beschriebenen Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messzelle 12 geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

50 $\mu\text{l/day}$	1 $\text{ml/m}^3\cdot\text{day} = 50 \mu\text{l}/50 \text{ cm}^3\cdot\text{day}$
5 $\mu\text{l}/2.4 \text{ h}$	$V_i = 30 \text{ ml}$
0.5 $\mu\text{l}/15' \text{ min}$	1 ‰ = 30 μl
0.05 $\mu\text{l}/1.5' \text{ min}$	1 ppm = 0.03 μl
0.015 $\mu\text{l}/27 \text{ sec}$	500 ppb = 0.015 μl = full scale = 20mA Signal
0.00015 $\mu\text{l}/0.27 \text{ sec}$	5 ppb = 0.00015 μl = 0.2 mA Signal

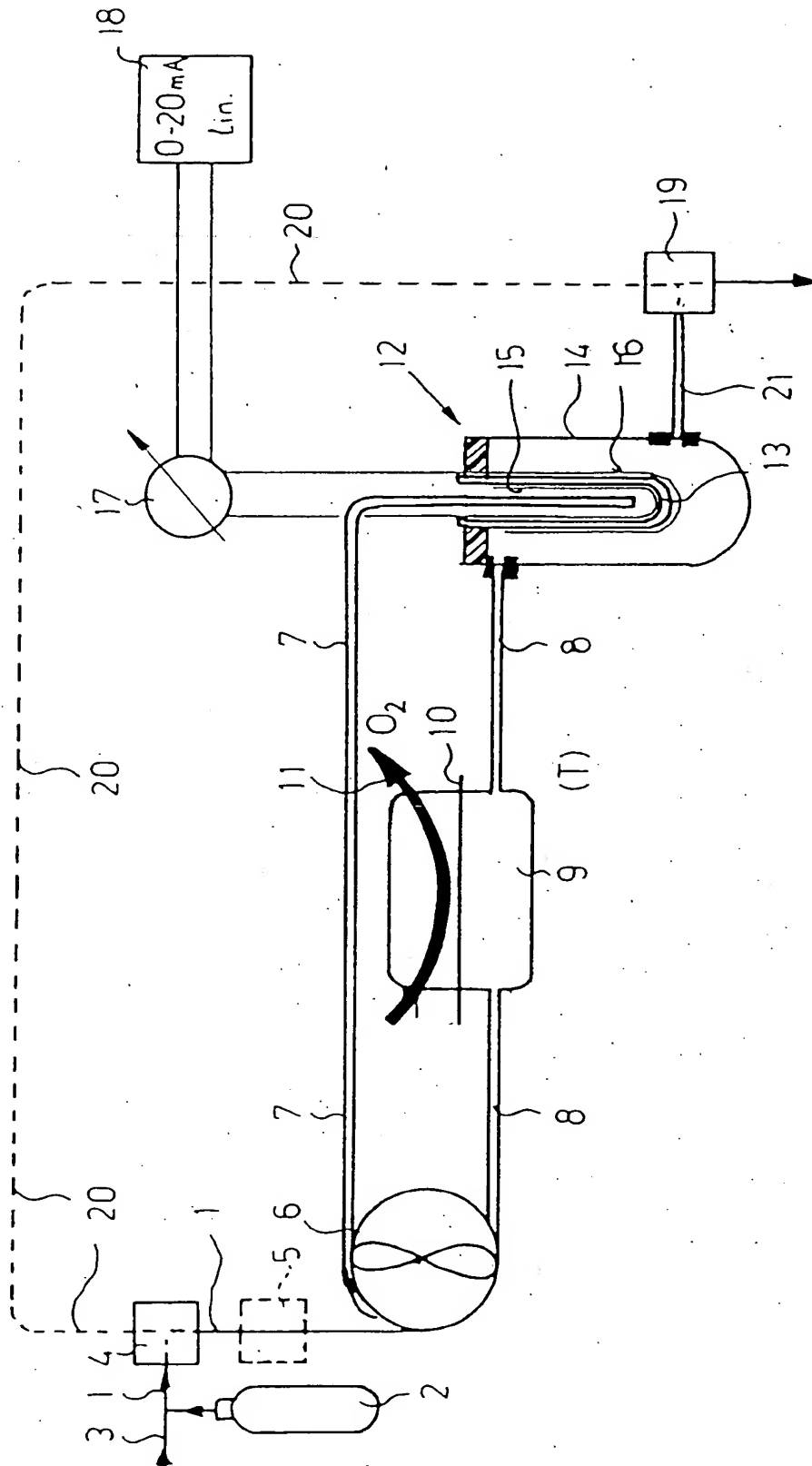
Hieraus ergibt sich, dass die Messung ausserordentlich schnell und hochsensibel sogar im ppb-Bereich arbeiten kann. Die Schnelligkeit und Exaktheit der Messanlage einerseits und die preisgünstige Realisation der Bauteile für die Gasströmung legen es nahe, mit mehreren Messkammern und mehreren Messsonden zu arbeiten, deren Ausgangssignale sodann an eine mehrkanalige elektronische Messeinheit angelegt werden können. Auf diese Weise lassen sich in grösseren Labors die Kosten nochmals senken.

Die hohe Sensibilität der Messsonde erlaubt es, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, mit einer Momentanmessung zu arbeiten.

Patentansprüche

1. Messeinrichtung zur Durchführung der Messung der Sauerstoffpermeabilität, mit einer Messkammer (9), in der der Prüfling angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass über einer Zuleitung (1) eine Druckquelle mittels einem Strömungsteiler oder einem Durchflussmengenmesser zwei volumenkonstante Teilluftströme liefert, von denen der eine als Referenz über einer Leitung (7) direkt an einer Messsonde (12) anliegt, während der zweite Teilluftstrom über einer zweiten Leitung (8) als Messluftstrom an einer Seite des Prüflings (10) durch die Messkammer (9) geführt und von dort zur Messsonde geleitet ist, und dass an der anderen Seite des Prüflings Sauerstoff oder ein gegenüber dem Referenzluftstrom sauerstoffangereichertes Gasgemisch angelegt ist, wobei die Messsonde (12) eine Zirkoniumoxid-Sauerstoff-Messsonde ist, die ein Ausgangssignal an ein Messgerät (17) liefert.
2. Messeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckquelle eine Druckgasflasche (2) ist, deren Austrittsluftstrom durch den Strömungsteiler (5) oder Durchflussmengenmesser in zwei volumenkonstante Luft- oder Gasströme unterteilbar ist.
3. Messeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckquelle mindestens eine Zirkulationspumpe (6) ist, die zwei volumenkonstante Luft- oder Gasströme liefert.
4. Messeinrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Messsonde (12) ein Umschaltventil (19) in der Austrittsleitung (21) für den Messluftstrom angeordnet ist, welches mit einer Rückleitung (20) zur Zuleitung (1) verbunden ist zur geschlossenen Führung des Messluftstromes zur Durchführung einer Agglomerationsmessung.
5. Verfahren zur Messung der Sauerstoffpermeabilität eines Prüflings, nämlich einer Folie oder eines Hohlkörpers mittels einer Messvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer Seite des Prüflings Luft oder ein Inertgas und auf der anderen Seite ein sauerstoffangereichertes Gasgemisch oder reiner Sauerstoff anliegt, wobei volumenkonstant ein geteilter Luftstrom einesteils als Referenzluftstrom direkt und andererseits als Messluftstrom kontinuierlich über eine Messkammer, in der infolge der Permeabilität des Prüflings dieser Luftstrom mit Sauerstoff angereichert wird, einer Messzelle zugeführt wird, wo beide Luftstromteile momentan bezüglich ihrer Sauerstoffkonzentration verglichen werden und ein der Sauerstoffkonzentrationsdifferenz proportionales Signal gemessen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Messluftstrom und der Referenzluftstrom in offener Zirkulation geführt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Messluftstrom im geschlossenen Kreislauf geführt wird.

lys 6





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 81 0803

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 266 955 (CITY TECHNOLOGY LTD) * Seite 2, Zeile 41-50 * * Seite 3, Zeile 8-14; Abbildung 1 * * Seite 3, Zeile 32-52 *	1,5	G01N15/08
A	US-A-3 604 246 (P.E. TÖREN) * Spalte 1, Zeile 60-67 * * Spalte 2, Zeile 10-45 * * Spalte 2, Zeile 59-68 * * Spalte 3, Zeile 16-27 *	1,5	
A	WO-A-94 29709 (DALHOUSIR) * Seite 7, Zeile 4-32 * * Seite 13, Zeile 5-20 * * Seite 20, Zeile 7-37; Abbildungen 1,5 *	1,5	
A	US-A-4 660 411 (REID) * Spalte 1, Zeile 21-30 * * Spalte 3, Zeile 9 - Spalte 4, Zeile 35; Abbildungen 1,2 *	5	
A	US-A-5 361 625 (YLVISAKER) * Spalte 3, Zeile 39-59 * * Spalte 4, Zeile 3-7 * * Spalte 5, Zeile 10-32 * * Abbildung 1 *	5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21.Mai 1996	Prüfer Zinngrebe, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (PM/CU)